Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.

Ueber die Einwirkung einiger Aldehyde auf α'-Phenyl-α-Methylpyridin.

Inaugural-Dissertation,

welche

nebst den beigefügten Thesen

mit Genehmigung der hohen

philosophischen Fakultät der Königl. Universität Breslau

zur

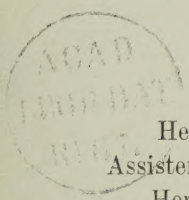
Erlangung der philosophischen Doktorwürde

Donnerstag, den 18. Dezember 1902, Mittags 11½ Uhr

in der Aula Leopoldina

öffentlich verteidigen wird

Otto Ollendorff.



Opponenten:

Herr Dr. phil. **Hans Riesenfeld,**
Assistent am chem. Inst. der Universität.
Herr cand. phil. **Karl Löw.**

Breslau
Buchdruckerei H. Fleischmann.
1902.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543102_0101

Meinen lieben Eltern

in herzlicher Dankbarkeit.

Vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1901/02 und im Sommersemester 1902 im chemischen Institut der Universität Breslau ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Geheimen Regierungsrat

Prof. Dr. A. Ladenburg

für die Anregung zu dieser Arbeit und die freundliche Unterstützung bei ihrer Ausführung, sowie für das mir entgegengebrachte Interesse und Wohlwollen meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Auch den Herren

Professor Dr. M. Scholtz

und

Privatdozent Dr. W. Herz

danke ich für die mir jederzeit liebenswürdig gegebenen Ratschläge.

Zu ganz besonderem Danke fühle ich mich

Herrn Professor Hintze

verpflichtet, dessen ausserordentliches Wohlwollen und dessen Anregung und Förderung meiner Studien mir stets in dankbarer Erinnerung bleiben werden.

Ebenso spreche ich

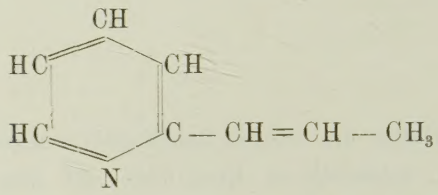
Herrn Dr. G. Baumann

für das Interesse, das er mir stets bewies, sowie für seine Liebenswürdigkeit zu jeder Zeit meinen wärmsten Dank aus.

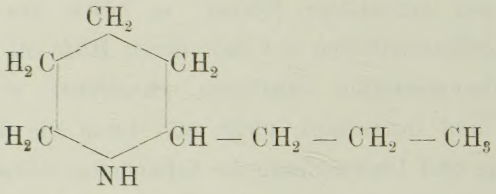
Im Anfange des vorigen Jahrhunderts wurden, obgleich man schon beträchtliche Kenntnisse auf dem Gebiet der Kohlenstoffverbindungen besass, nur selten Untersuchungen unternommen, die den Zweck hatten, komplizierte Verbindungen aus einfachen aufzubauen. Wöhler's Synthese des Harnstoffes vom Jahre 1828 stand lange Zeit hindurch als einzige Leistung in dieser Richtung da. Erst gegen Ende der 40er Jahre begann man den Wert der synthetischen Methoden zu erkennen, deren Ausbildung dann auch rasch vorwärts ging. Blicken wir heute auf das Gebiet der organischen Chemie und besonders auf das Gebiet der synethischen Darstellung organischer Körper, so fallen uns die vielen Kondensationsmethoden auf, mit deren Hilfe die wichtigsten und interessantesten Synthesen ausgeführt worden sind; wichtig und interessant, nicht nur durch die weitere Entwickelung und Umwandlung des behandelten Körpers, sondern auch durch die Möglichkeit zu gänzlich neuen Körpern zu gelangen, deren Konstitution meist leicht festzustellen ist. Was hat z. B. wohl grösseres Interesse in neuerer Zeit erregt, als Ladenburg's Synthese des Coniin, dieses giftigen Körper aus der Klasse der Alkaloide, von denen man früher angenommen hatte, dass sie nur in den Pflanzen selbst durch die „vis vitalis" entständen.

Sie steht als die erste vollständige Synthese eines Alkaloids da.

Bei der Einwirkung[1]) von Paraldehyd auf α-Picolin bei etwa 250° erhielt Ladenburg unter Austritt von einem Molekül Wasser das α-Allyl-Pyridin, von der Konstitution:



und liess hierauf Natrium und Alkohol einwirken. Bei dieser bequemen und schönen Reduktionsmethode, die wir ebenfalls Ladenburg verdanken, entstand, durch Anlagerung von 8 Atomen Wasserstoff, die sowohl den Kern reduzierten, als auch die doppelte Bindung in der Seitenkette aufhoben, α-Propylpiperidin, das mit dem inaktiven Coniin identisch ist.



Durch fraktionierte Krystallisation des rechtsweinsauren Salzes erhielt Ladenburg das Rechts-Coniin, aus den Mutterlaugen des Rechts-Coniin-Jodcadmiumsalzes gewann er das Links-Coniin. Das Rechts-Coniin stimmt vollständig mit dem in der Natur im Schierling, Conium maculatum, vorkommenden Körper überein.

[1]) Ber., 19, 439 und 2578.

Da sich nun auch meine Arbeit mit Kondensationen einer Pyridinbase mit Aldehyden beschäftigt, so sei es mir gestattet, hier noch einige charakterische Fälle von Kondensationen, besonders von Pyridinbasen anzuführen und die angewandten Methoden kurz zu betrachten. — Das Wort Kondensation stammt aus der Physik und wurde von Berthelot in die Chemie eingeführt. In der Physik versteht man unter Kondensation die Verdichtung der Gase zu Flüssigkeiten, während man in der Chemie die Verdichtung mehrerer gleichartiger Moleküle zu einem einzigen versteht. Ladenburg[1]) versteht unter Kondensation eine Reaktion „bei welcher mehrere gleiche oder chemisch ähnliche Moleküle, zuweilen unter Austritt einfacher Moleküle (wie Wasserstoff, Wasser, Ammoniak, etc.) sich zu einem Molekül vereinigen."

Bei der Abspaltung von Wasser brauchen aber die Substanzen selbst solches nicht zu enthalten, sondern bei Einwirkung zweier Körper auf einander tritt der Sauerstoff des einen mit dem Wasserstoff des anderen zusammen, um, wie schon Gerhardt[2]) sagt, „eine stabile Verbindung (Wasser) zu erzeugen, während die Reste zusammentreten."

Das Wesentliche bei der Kondensation ist, dass die Bindung der Moleküle durch Kohlenstoffatome und nicht durch andere Atome hergestellt wird.

Hierauf beruht auch, wie Baeyer besonders hervorhebt, der charakteristische Unterschied zwischen Kondensation und Polymerisation; auch tritt bei der Polymerisation niemals Wasser aus.

In neuerer Zeit wird Kondensation häufig mit „Synthese" identifiziert, indem einige Chemiker jede Reaktion, die zu

[1]) Handwörterb. der Chemie III. 48.

[2]) Compt. rend. XX. 1031.

einer Bindung der aufeinander wirkenden Moleküle führt, als Kondensation bezeichnen.

Nächst Baeyer[1]) sind Kekulé[2]) und Wurtz[3]) zu nennen, die zuerst Kondensationen ausgeführt haben. Wurtz[4]) gelang es, beim Behandeln von Acetaldehyd mit verdünnter Salzsäure β-Oxybutyraldehyd zu erhalten, einen Körper von der Zusammensetznng:

$$CH_3 - CH(OH) - CH_2 - CHO,$$

den er „Aldol" nannte.

Eine solche „Aldolkondensation" kann man dadurch erklären, dass man eine Hydratbildung des Aldehyds annimmt und dass die eine Hydroxylgruppe des Hydrats mit einem Wasserstoffatom der Methylgruppe eines unveränderten Aldehydmoleküls als Wasser austritt.

$$CH_3 - C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O =$$

$$= CH_3 - C\begin{matrix}\diagup OH \\ - OH \\ \diagdown H\end{matrix}$$

$$CH_3 - C\begin{matrix}\diagup OH \\ - OH \\ \diagdown H\end{matrix} + CH_2 - H - C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} =$$

$$CH_3 - CH(OH)\,CH_2 - C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + H_2O$$

Dieser Aldehyd geht unter Wasserabspaltung leicht in Crotonaldehyd über, $CH_3 - CH = CH - C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix}$, und diese

---

[1]) Annal.-Suppl. 5. 79.

[2]) Ber. 2. 365.

[3]) Ber. 5. 326.

[4]) Jahresber. 1872, 448. — Ber. 5, 326, 434, 533. — Ber. 6, 676.

Reaktion nennt man „Aldehydkondensation“. Ladenburg hat besonders Pyridinbasen mit Aldehyden kondensiert und zwar erhielt er ausser den Stilbazolkörpern, bei denen der Aldehyd mit der Pyridinbase unter Wasserabspaltung zusammentritt, noch Körper, bei denen dieser Wasseraustritt nicht erfolgt, diese Körper bezeichnet Ladenburg als „Alkamine“ oder kürzer als „Alkine[1])“. Bei der Kondensation von Paraldehyd mit α-Picolin und Reduktion des erhaltenen Körpers erhielt Ladenburg, wie ich schon oben gezeigt habe, das Alkaloid Coniin.

Es sei mir gestattet, hieran anschliessend an die Synthese noch eines Alkaloids zu erinnern, bei der sich auch die Ladenburg'sche Reduktionsmethode in glänzender Weise bewährt hat, die Synthese des „Piperidin“ von Ladenburg.

Diese Synthese stellte nicht nur die Zusammensetzung des Piperidin selbst fest, sondern sie bestätigte auch die Körner-Dewar'sche Ringformel des Pyridins.

Das Piperidin ist, so kann man wohl sagen, von Anderson[2]) entdeckt worden, denn andere Forscher, z. B. Wertheim und Rochleder verkannten die Natur der Base, sie hielten sie für Anilin[3]) oder Picolin[4]).

Die Verwandtschaft zwischen Piperidin und Pyridin erkannte zuerst Hofmann[5]), wenn er auch damals seine Behauptungen nicht genügend beweisen konnte.

In späteren Jahren hat dann Hofmann[6]) thatsächlich aus Piperidin Pyridin dargestellt, indem er Acetpiperidin

[1]) Ber. 14, 1876.

[2]) Ann. 75, 82. 84, 345.

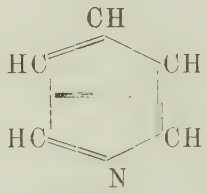
[3]) Ann. 54, 255.

[4]) Ann. 70, 58.

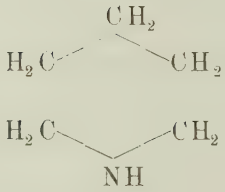
[5]) Ber. 12, 984.

[6]) Ber. 16, 588.

mit Brom gelinde erwärmte und so neben Mono- und Dibrom-Pyridin dieses selbst erhielt. Aehnlich erhielt Königs[1]) durch Erwärmen von Piperidin mit konzentrierter Schwefelsäure Pyridin, so dass sie ersteres als Hexahydropyridin bezeichnen konnten.



Pyridin.



Piperidin.

Bei seinen Versuchen aus Pyridin, durch Behandeln mit Zinn und Salzsäure Piperidin zu erhalten, bekam Königs[2]) nur ganz geringe Mengen davon. Erst Ladenburg war es, dem es gelang durch Reduktion von Pyridin mit Natrium und Alkohol Hexahydropyridin zu erhalten, welches, wie Ladenburg[3]) und Roth[4]) zeigten, mit Piperidin aus Pfeffer vollkommen identisch war. Ladenburg und seine

[1]) Ber. 12, 2341.
[2]) Ber. 14, 1856.
[3]) Ber. 17, 388.
[4]) Ber. 17, 388.

Schüler haben dann nach dieser Methode eine ganze Reihe von Homologen des Piperidin aus den entsprechenden Pyridinbasen dargestellt.

Von Ladenburg[1]) ist auch noch eine andere Synthese des Piperidins, die von grundlegender Bedeutung für die Konstitution des Pyridins geworden ist, in glänzender Weise ausgeführt worden, indem dieser aus salzsaurem Pentamethylendiamin durch rasches Erhitzen Piperidin erhielt.

$$CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2 - CH_2 - NH_2HCl \\ \diagdown CH_2 - CH_2 - NH_2HCl\end{matrix} =$$

$$= CH_2\begin{matrix}\diagup CH_2 - CH_2 \\ \diagdown CH_2 - CH_2\end{matrix}\diagdown NH - HCl.$$

Neben der Bedeutung für die Konstitution des Pyridins ist diese Synthese für uns noch in anderer Hinsicht von grosser Wichtigkeit. Zeigt sie uns doch den Uebergang eines Körpers aus der aliphatischen Reihe in einen Körper, der den cyclischen Verbindungen angehört, und ist sie nicht ein vorzüglicher Beweis für die häufige Identifizierung von „Kondensation“ mit „Synthese“?!

Anf die weitgehenden Analogien zwischen den Säureamiden und den Aminen der Alkohole hatte Ladenburg[2]) schon früher hingewiesen und vermutet, dass sich aus Pentamethylendiamin von der Konstitution:

$$CH_2 \quad CH_2 \quad CH_2NH_2$$

$$CH_2 - CH_2 \quad NH_2$$

[1]) Ber. 18, 2956 u. 3100.

[2]) Ber. 16, 1149.

Pentamethylenimin, das ja nichts anderes ist, als Piperidin, darstellen lassen werde, ähnlich der Darstellung von Succinimid[1]) aus Succinamid:

$$C_2H_4\begin{<}{CONH_2}{CONH_2} = C_2H_4\begin{<}{CO}{CO}\!\!>NH - NH_3$$

und von Glutarimid aus glutarsaurem Ammonium[2])

$$C_3H_6\begin{<}{COONH_4}{COONH_4} = NH_3 + 2H_2O + C_3H_6\begin{<}{CO}{CO}\!\!>NH$$

Das Penthamethylendiamin konnte aber nur in sehr geringen Mengen durch Reduktion von Trimethylencyanür mit Zink und Salzsäure erhalten werden, sodass hier eine Schwierigkeit schon bei der Darstellung des Ausgangsproduktes zu überwinden war. Und sie wurde überwunden!

Die Ladenburg'sche Reduktionsmethode mit Natrium und Alkohol war es, die Abhilfe schaffte und zum Ziele führte.

Noch in überaus vielen Fällen hat sich die Ladenburg'sche Reduktionsmethode aufs beste bewährt und vielen Forschern von denen ich nur O. Fischer[3]) erwähnen will, bei ihren Arbeiten grosse Dienste geleistet.

Eine Reihe von Körpern kondensieren sich mit Wasseraustritt schon durch die blosse Einwirkung der Körper auf einander, ohne die Mitwirkung eines Kondensationsmittels: das oben in der Coniin-Synthese erwähnte α-Allylpyridin entsteht z. B. einfach nach der Gleichung:

$$C_6H_7N + CH_3 - COH = C_8H_9N + H_2O.$$

[1]) Fehling, Ann 49, 196.

[2]) Habermann, Ann. 169, 251.

[3]) Ber. 19, 748.

Auch Schuftan[1]) Klein[2]) und Roth[3]) stellten im hiesigen Laboratorium ihre Kondensationsprodukte ohne Anwendung eines solchen Mittels dar.

Butter[4]) erhielt sogar das von Baurath dargestellte α-Stilbazol,

$$C_5H_4N - CH = CH - C_6H_5$$

ohne ein Kondensationsmittel anzuwenden, was Baurath nicht gelungen war Oft bewirkt auch die Einwirkung des Sonnenlichtes[5]) auf Kondensationsvorgänge das Entstehen von Verbindungen, die sonst nur durch schwierige Methoden darzustellen sind.

Häufiger aber wird der Chemiker gezwungen sein, durch Kondensationsmittel das Kondensationsbestreben der Körper zu unterstützen. Als solche Kondensationsmittel fungieren z. B. Aluminiumchlorid, Zinkstaub, Salzsäure, Kalkmilch und Zinkchlorid, wie ich im folgenden an einigen Beispielen zu zeigen versuchen werde.

Die Anwendung des Aluminiumchlorids verdanken wir Friedel und Crafts[6]) die im Jahre 1877 fanden, dass Aluminiumchlorid ein äusserst wirksames Mittel zur Synthese unter Abspaltung von Halogenwasserstoff ist, dass es sich im weitesten Umfange anwenden lässt und in der Regel gute Ausbeuten liefert.

Die Fridel-Crafts'sche Methode dient zur Gewinnung von Kohlenwasserstoffen, Ketonen, Karbonsäuren, Ketonkarbon-

[1]) Ber. 23, 2717.
[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1890.
[3]) Inaug.-Diss. Breslau 1900.
[4]) Inaug.-Diss. Breslau 1891.
[5]) Ber. 14, 1340.
[6]) Bull. Par. 29, 2.

säuren und Phenolen resp. Phenoläthern. Baeyer[1]) sagte einmal, dass diese Methode „in Bezug auf die Mannigfaltigkeit der Erfolge fast an das Märchen von der Wünschelrute“ erinnere.

Am bekanntesten ist wohl die Anwendung von Aluminiumchlorid bei der Einwirkung von Chlormethyl auf Benzol oder seine Homologen.

Z. B.: $C_6H_6 + CH_3Cl = C_6H_5 \cdot CH_3 + HCl$

$C_6H_6 + 2CH_3Cl = C_6H_4(CH)_2 + 2HCl.$

Durch diese allgemein angewandte Reaktion kann man im Benzol alle Wasserstoffatome der Reihe nach durch die Methylgruppe ersetzen. Ausser dieser synthetischen Wirkung auf die Benzolhomologen, hat das Aluminiumchlorid aber noch eine „zersplitternde“ Wirkung auf dieselben; so verwandelt es beispielsweise Toluol zum Teil in Benzol und Xylol[1]).

In naher Beziehung zur Friedel-Crafts'schen Reaktion steht die Zincke'sche Zinkstaubreaktion. Im Jahre 1870 beobachtete Zincke[2]), dass beim Eintragen von Zinkstaub in eine erwärmte Mischung von Benzol und Benzylchlorid unter Entwicklung von Salzsäure Diphenylmethan entstand:

$$C_6H_6 + C_6H_5 - CH_2Cl = HCl + \underbrace{C_6H_5 - CH_2 - C_6H_5}$$

Benzylbenzol. Diphenylmethan.

Bei weiterer Beobachtung stellte es sich heraus, dass hier eine allgemeine Reaktion vorlag, die stets so verläuft, dass aromatisch gebundener Wasserstoff mit Halogen, das sich in fetter Bindung befindet, zusammen als Halogen-

[1]) Ber. 12, 642.

[2]) Ber. 17, 2816. — 18, 338 u. 687. — 17, 3235.

[3]) Ann. 145, 374.

wasserstoff austritt, und die beiden organischen Reste sich aneinander lagern, wie folgende Beispiele zeigen werden.

1. $C_6H_5 - COCl + C_6H_6 = \underbrace{C_6H_5 - CO - C_6H_5}_{\text{Benzophenon.}} + HCl$[1])

2. $\underbrace{C_6H_5 - CHBr - COOH}_{\text{Phenylbromessigsäure.}} + C_6H_6 =$

$\underbrace{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!CH - COOH}_{\text{Diphenylessigsäure.}} + HBr$[2])

3. $\underbrace{C_6H_5 - CH_2Cl}_{\text{Benzylchlorid.}} + C_6H_5 - OH =$

$\underbrace{C_6H_5 - CH_2 - C_6H_4OH}_{\begin{matrix}\text{Benzylphenol.}\\ \text{Oxydiphenylmethan.}\end{matrix}} + HCl.$[3])

Aehnlich wie Zink wirkt Eisen und in einigen Fällen Kupfer oder Silber. Eine genügende Erklärung für diese Synthese fehlt, jedoch dürfte man der Lösung des Rätsels bedeutend näher gerückt sein, durch die Beobachtung, welche Grucarewic und Merz[4]) bei der Darstellung des Naphtylphenylketons:

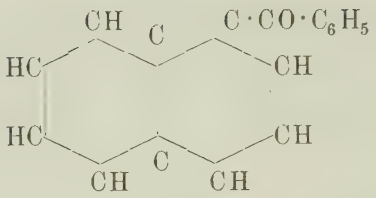
---

[1]) Ber. 6, 1243.

[2]) Ber. 6, 1188. Ann. 171, 122.

[3]) Ber. 15, 152 J. 1872, 405.

[4]) Ber. 6, 1238 u. ff. — Ber. 19, 1965 J. pr. 35, 503.



nach der Zincke'schen Synthese aus Naphtalin und Benzoylchlorid machten.

Diese Substanzen zeigten durchaus keine Wechselwirkung, auch nicht wenn man Benzoësäure oder Phosphorchlorid zusetzte. Sobald man aber Spuren der beiden gleichzeitig zugab, wurde Salzsäure abgespalten und es bildete sich das gesuchte Keton.

Benzoësäure und Phosphorpentachlorid wirken in folgender Weise aufeinander:

$$C_6H_5 \cdot COOH + PCl_5 = C_6H_5 \cdot COCl + POCl_3 + HCl.$$

Die Salzsäure in statu nascendi ist es also, die fermentähnlich das Gemisch von Benzoylchlorid und Naphtalin zur Abspaltung von Salzsäure anregt, und in ähnlicher Weise kann man auch nach Elbs die Wirkung des Zinks dadurch erklären, dass die geringen Mengen Salzsäuregas, die es beim Zusammentreffen mit Benzylchlorid und Benzoylchlorid etc. entwickelt, die Salzsäure-Abspaltung in grösserer Menge aus dem Gemisch von solchen Chloriden und aromatischen Kohlenwasserstoffen und Phenolen bewirken[1]).

Die Salzsäure selbst findet ja als Kondensationsmittel häufig Verwendung, besonders bei der Esterbildung.

[1]) Elbs, Synth. Darstell. Meth. d. Kohlenst. V. B. II.

Als wasserentziehendes Mittel wurde sie zuerst wohl von Chiozza[1]) im Jahre 1852 erkannt. Dieser leitete Salzsäure in ein Gemisch von Acetaldehyd und Benzaldehyd, beobachtete das Abscheiden von Wassertröpfchen und die Trübung der Flüssigkeit und gewann den entstandenen Zimmtaldehyd.

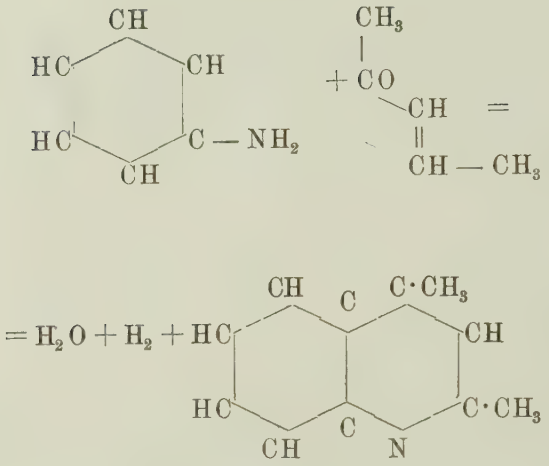
$$C_6H_5 - CHO + CH_3 - CHO =$$
$$= \underbrace{C_6H_5 - CH = CH - CHO}_{\text{Zimmtaldehyd.}} + 2H_2O$$

Die Bedeutung dieser Kondensation liegt auch noch darin, dass sie die erste Kondensation zwischen zwei Aldehyden ist.

Auf der Kondensation mit Hilfe von Salzsäure beruht auch die Baeyer'sche[2]) Synthyse von alkylierten Chinolinen, ein Verfahren, das Baeyer im Jahre 1885 entdeckte. Bei der Darstellung z. B. von α-γ-Dimethylchinolin leitete Baeyer in ein Gemisch molekularer Mengen von Aldehyd und Keton Salzsäuregas unter Kühlung bis zum Sättigen ein, nach längerem Stehen, während dessen die Aldolkondensation vor sich geht, gab er dieses Gemisch zu einem Brei von rauchender Salzsäure und dem salzsauren Anilin. Er erwärmte dieses nun auf dem Wasserbade mit einem Rückflusskühler, sodass die Chinaldinbildung vor sich ging.

1. $$CH_3 \cdot CHO + CH_3 - CO - CO_3 =$$
$$= CH_3 - CH \cdot (OH) - CH_2 - CO - CH_3 =$$
$$= H_2O + CH_3 - CH = CH - CO - CH_3$$

[1]) Ann. 97, 350.
[2]) Ber. 20, 1767.



Auch bei der Döbner-Müller'schen[1]) Chinaldinsynthese aus Anilin und Paraldehyd, spielt die Salzsäure eine wichtige Rolle.

Wurtz liess, wie ich schon oben gezeigt habe, Salzsäure auf Acetaldehyd einwirken und erhielt dadurch das Aldol:

$$CH_3 — CH(OH) — CH_2 — CHO.$$

Engler und Bertholdt[2]) leiteten gut getrocknete Salzsäure in Acetophenon.

Die Salzsäure wurde stark absorbiert, und nach längerem Stehen an einem warmen Orte, schied sich Triphenylbenzol in schönen Krystallen aus:

$$3\,C_6H_5 — CO — CH_3 = C_{24}H_{18} + 3H_2O.$$

---

[1]) Ber. 16, 2465.

[2]) Ber. 7, 1128.

Kalkmilch findet nach Löw[1]) als Kondensationsmittel bei der Kondensation von Formaldehyd zur Formose Verwendung, die ja als Kohlenhydrat zur Zuckergruppe gehört.

Nun will ich nur noch auf die Verwendbarkeit des Chlorzinks hinweisen, das ich bei meiner Arbeit auch als Kondensationsmittel resp. wasserentziehendes Mittel angewandt habe.

Ueber seine grosse Verwendbarkeit sagt O. Fischer[2]) „die Wirkung desselben ist in der That überraschend und erinnert einigermassen an die so wichtige Anwendung von Aluminiumchlorid von Friedel und Crafts bei organischen Synthesen."

Zum Schlusse sei es mir gestattet, noch einige Arbeiten aus neuerer Zeit von Schülern Ladenburg's zu erwähnen:

Backe[3]) erhielt bei der Einwirkung von Cuminol auf α-Picolin einen Aldolkörper, das p-Isopropyl-Phenyl-α-Picolylalkin:

$$C_5H_4N — CH_2 — CH(OH) — C_6H_4 — C_3H_7,$$

Bei stärkerem Erhitzen erhielt er einen Stilbazolkörper, das Isopropyl-α-Stilbazol.

$$C_5H_4N — CH = CH — C_6H_4 — C_3H_7,$$

und aus diesen durch Reduktion mit Natrium und Alkohol das Isopropyl-α-Stilbazolin von der Formel:

$$C_5H_{10}N — CH_2 — CH_2 — C_6H_4 — C_3H_7.$$

Bach[4]) erhielt bei der Kondensation von Aldehyd-collidin mit Piperonal, m- und p-Nitrobenzaldehyd, das

[1]) J. pr. 141, 327.

[2]) Ann. 206, 86.

[3]) Ber. 34, 1893 Inaug.-Diss. Breslau 1901.

[4]) Ber. 34, 2223. Inaug.-Diss. Breslau 1901.

Methylendioxy-β'-Aethyl-α-Stilbazol. Ferner erhielt er aus Aldehydcollidin und p-Nitrobenzaldehyd das p-Nitro-phenyl-β'-Aethyl-α-Picolylalkin.

Schwabbauer[1]) kondensierte Methyl- und Aethyl-Amin mit Furfurolund Cuminol.

Das erhaltene Furfurylidenmethylamin reduzierte er nach der Ladenburg'schen Methode und erhielt so das Methylfurfurylamin. Ferner erhielt er Cumylidenmethylamin und Methylcumylamin, sowie Cumylidenaethylamin, das er zu Aethylcumylamin reduzierte.

Bialon[2]) kondensierte Chinaldin, α-Picolin und Aldehydcollidin mit Anisaldehyd und erhielt das Anisyliden-Chinaldin:

$$C_9H_6N - CH = CH - C_6H_4(O \cdot C \cdot H_3),$$

das p-Methoxy-α-Stilbazol:

$$C_5H_4N - CH = CH - C_6H_4(OCH_3).$$

und das p-Methoxy-β'-Aethyl-α-Stilbazol.

Dehnel[3]) kondensierte α'-Phenyl-α-Methylpyridin mit Benzaldehyd und Salicylaldehyd und erhielt bei beiden Kondensationen ungesättigte Verbindungen, nämlich das α'-Phenyl-α-Stilbazol:

$$C_6H_5 - C_5H_3N - CH = CH - C_6H_5$$

und das α'-Phenyl-α-o-Oxystilbazel:

$$C_6H_5 - C_5H_3N - CH = CH - C_6H_4(OH).$$

---

[1]) Inaug.-Diss. Breslau 1902.

[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1902.

[3]) Ber. 33. 3494, Inaug.-Diss. Breslau 1901.

Ebenso kondensierte Thorausch[1]) α'-Phenyl-α-Methylpyridin mit o- und m-Nitrobenzaldehyd, sowie mit Piperonal. Er erhielt dabei das α'-Phenyl-α-o-Nitrostilbazol:

$$C_6H_5 — C_5H_3N — CH = CH — C_6H_4NO_2$$

und das α'-Phenyl-α-m-Nitrostilbazol und das α'-Phenyl-α-Piperonyl-Alkidin:

$$C_6H_5 — C_5H_3N - - CH = CH — C_7H_5O_2$$

Es gelang ihm auch bei der Kondensation mit o-Nitrobenzaldehyd ein aldolartiges Kondensationsprodukt, das α-Phenyl-α-o-Nitrophenyl-Picolyl-Alkin, darzustellen.

Im Anschluss an diese Arbeit habe ich auf Veranlassung von Herrn Geheimrath Ladenburg es unternommen, das α'-Phenyl-α-Methylpyridin mit einigen weiteren Aldehyden zu kondensieren.

---

[1]) Ber. 25. 415. Inaug.-Diss. Breslau 1902.

Experimenteller Teil.

A. Kondensation des α'-Phenyl-α-Methylpyridin mit p-Nitrobenzaldehyd.

Im Jahre 1895 wurde von M. Scholtz[1]) das α'-Phenyl-α-Methylpyridin synthetisch dargestellt. Da dasselbe eine in α-Stellung methylierte Pyridinbase ist, so muss es sich mit Aldehyden kondensieren lassen.

Zur Gewinnung grösserer Mengen ebengenannter Base stellte ich zunächst, nach den Mitteilungen von Diehl und Einhorn[2]) das Cinnamylenaceton dar. Zu diesem Zwecke löste ich 80 Teile Aceton in 3600 Teilen Wasser, gab 40 Teile Zimmtaldehyd hinzu und schüttelte solange, bis sich eine weisse Emulsion bildete. Alsdann versetzte ich das Gemisch mit 40 Teilen einer 10%igen Natronlauge und schüttelte öfters gut durch. Nach 2 bis 3 Tagen hat sich das feste, gelbe Keton am Boden der Gefässe abgeschieden. Man kann sich den Vorgang durch folgendes Schema verdeutlichen:

$$C_6H_5CH=CH-CH\overset{\cdots\cdots}{\underset{\cdots\cdots}{O}}+H_2=CH-CO-CH_3$$

[1]) Ber. 28, 1726.

[2]) Ber. 18, 2336

Das Keton führte ich nun nach den Angaben von M. Scholtz[1]) in das Oxim über. Vier Teile salzsaures Hydroxylamin uud acht Teile krystallisiertes Natriumkarbonat löste ich in 20 Teilen Wasser und versetzte sie mit der Lösung von 8 Teilen Cynnamylenaceton in 30 Teilen Alkohol. Nach kurzer Zeit beginnt die Ausscheidung des Ketoxims und nach einer Stunde hat sich die Mischung in einen gelben Krystallbrei verwandelt: Cynnamylenacetoxim:

$$C_6H_5 - CH = CH - CH = CH - C\boxed{O} - CH_3$$
$$+$$
$$HO \quad N\boxed{H_2}$$

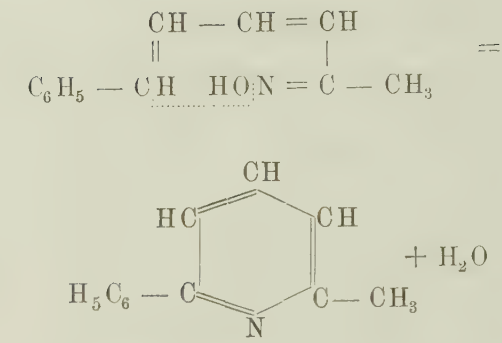
Das Ganze dampfte ich zur Trockne ein und destillierte es nach Müller[2]) aus einem eisernen Rohre, das ich nur zur Hälfte mit dem Oxim füllte. Der vordere Teil des Rohres mündetc in eine gut gekühlte Vorlage, in der sich während der Destillation neben Wasser eine schwarze pyridinartig riechende Flüssigkeit ansammelte, die durch Behandeln mit verdünnter Salzsäure bei mässiger Wärme von den Schmieren getrennt wurde. Mit Kali schied ich aus dieser salzsauren Lösung die Base ab, nahm sie mit Aether auf, trocknete mit Kali und destillierte nach dem Abdunsten des Aethers den Rückstand bei gewöhnlichem Drucke. Die bei 272°—277° übergehende Base, die das gesuchte α-Phenyl-α-Methylpyridin darstellt, verwendete ich zu den folgenden Versuchen[3]). Die Bildung der Base vorläuft nach dem Schema:

---

[1]) Ber. 28 1726.

[2]) Inaug.-Diss. Breslau 1901.

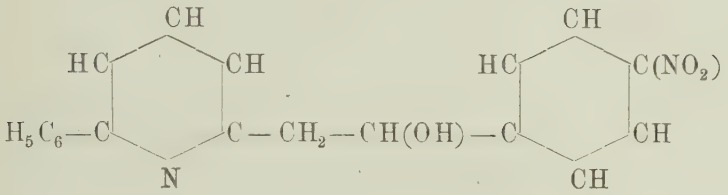
[3]) In letzter Zeit bezog ich die Base von Schuchard, Görlitz.



Molekulare Mengen von Base und p-Nitrobenzaldehyd z. B. 22 gr. Base 19 gr. Aldehyd und ca. 6 gr. Wasser erhitzte ich im Bombenofen 8—9 Stunden auf 140°. Nach dem Erkalten löste ich den festen, braunen Röhreninhalt in heisser verdünnter Salzsäure auf, liess die salzsaure Lösung erkalten und schüttelte sie, ohne Rücksicht auf ein ausfallendes salzsaures Salz, im Scheidetrichter mit Aether aus, um etwaigen überschüssigen Aldehyd zu entfernen. Die vom Aether getrennte salzsaure Flüssigkeit versetzte ich mit festem Kali, worauf sich sofort ein Oel abschied. Ich nahm dasselbe mit Aether auf und versetzte denselben in einer Porzellanschale mit sehr wenig Wasser, sodass sich dasselbe gerade noch mit dem Aether mischte.

Es gelang mir so, das Oel nach 1—2tägigem Stehen zu einer weissgelben, festen Masse erstarren zu lassen. Dieselbe wurde in Alkohol gelöst und krystallisierte daraus in schönen Nadeln aus, die nach öfterem Umkrystallisieren den Schmp. 112° zeigten. Aus den alkoholischen Mutterlaugen der umkrystallisierten, abfiltrierten Base erhielt ich auch noch etwas Base, indem ich die Mutterlauge mit Wasser versetzte, bis gerade eine schwache Trübung entstand.

Die Base stellt das α'-**Phenyl-α-p-Nitro-Phenyl-Picolyl-Alkin** dar.



Die Base ist in Alkohol, Aether etc. löslich, in heissem Wasser ist sie schwer, in kaltem Wasser unlöslich. Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,1620 gr. Substanz ergaben:
0,4214 gr. CO_2 und 0,0754 gr. H_2O.

II. 0,1420 gr. Substanz ergaben:
11 ccm. Stickstoff bei 17° und 754 mm. Druck

Für die Formel:

$C_{19}H_{16}N_2O_3$

Berechnet:		Gefunden:	
71,2 %	C	70,9 %	C
5,0 %	H	5,2 %	H
8,8 %	N	9,2 %	N.

Salzsaures Salz.

Die alkoholische Lösung der Base ergab beim Versetzen mit verdünnter Salzsäure nach kurzer Zeit einen weissgelben flockigen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, im Mikroskop schöne, breite Tafeln zeigte. Schmp. 126°.

Die Analyse ergab für die Formel:

$C_{19}H_{16}N_2O_3,HCl + H_2O$

I. 0,1496 gr. Substanz ergaben:

0,3335 gr. CO_2 und 0,0730 gr. H_2O

II. 0,2072 gr. Substanz ergaben:

13,4 ccm Stickstoff bei 14° und 755 mm. Druck.

III. 0,1132 gr. ergaben:

0,0454 gr. AgCl.

Berechnet:		Gefunden:	
60,4 %	C	60,7 %	C
5,1 %	H	5,4 %	H
7,5 %	N	7,7 %	N
9,5 %	Cl	9,9 %	Cl

Platindoppelsalz.

Es fällt beim Versetzen der Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Platinchlorid als hellgelber Niederschlag aus. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man es in schönen gelben Krystallen. In Wasser ist das Salz leicht löslich, in Alkohol schwerer.

Der Schmelzpunkt liegt bei 212°.

Die Analyse ergab für:

$(C_{19}H_{16}N_2O_3,HCl)_2PtCl_4$

0,1144 gr. Substanz ergaben:

0,0209 gr Pt

Berechnet:		Gefunden:	
18,5 %	Pt	18,3 %	Pt

B. Ueber ein stilbazolartiges Kondensationsprodukt von α'-Phenyl-α-Methylpyridin mit p-Nitrobenzaldehyd.

Nach langen Mühen und unzähligen, vergeblichen Versuchen ist es mir endlich gelungen, die Scholtz'sche Base mit p-Nitrobenzaldehyd auch so zu kondensieren, dass — wenn auch in geringer Menge — unter Austritt eines Moleküls Wasser der Stilbazolkörper entstand.

7 gr. Base, 6 gr. p-Nitrobenzaldehyd und $^1/_2$ gr. Zinkchlorid erhitzte ich im Bombenofen auf 150° (nicht höher!) 24 Stunden lang. Bei höherem Erhitzen erhält man nämlich Schmieren, die auf keine Weise weiter zu verarbeiten sind. Nach dem Erkalten der Röhre öffnete ich sie, ohne starken Druck wahrzunehmen; das abgespaltene Wasser war am oberen Teile der Röhre sichtbar. Der Röhreninhalt wurde mehrmals mit heisser verdünnter Salzsäure ausgekocht, der überschüssige Aldehyd durch Ausschütteln mit Aether entfernt, und mit Kali die Base ausgeschieden. Sie wurde aus ververdünntem Alkohol umkrystallisiert und zeigte schöne Kryställchen vom Schmp. 142°. Diese Base stellt das:

α'-Phenyl-α-p-Nitrostilbazol dar:

$$C_6H_5 - C_5H_3N - CH = CH - C_6H_4 \cdot NO_2$$

In Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist sie löslich, unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab für die Formel: $C_{19}H_{14}N_2O_2$

Berechnet:	Gefunden:
75,49 % C	75,25 % C
4,64 % H	5,1 % H
9,27 % N	9,5 % N

I. 0,1667 gr. Substanz ergaben:
0,4600 gr. CO_2 und 0,0765 gr. H_2O

II. 0,1196 gr. Substanz ergaben:
10,2 ccm. N bei 17° und 750 mm. Druck.

Salzsaures Salz.

Dasselbe wird erhalten durch Lösen der Base in heisser Salzsäure. Aus Alkokol, der mit etwas Salzsäure angesäuert ist, umkrystallisiert, bildet es weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 135°.

Die Analyse ergab für $C_{19}H_{14}N_2O_2, HCl$:

Berechnet:	Gefunden:
10,5 % Cl	10,7 % Cl

I. 0,2941 gr. Substanz ergaben:
0,1316 gr. AgCl.

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol jedoch wurde es ölig und konnte daher nicht analysiert werden.

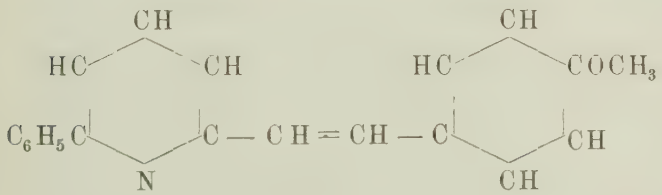
C. Kondensation von α'-Phenyl-α-Methylpyridin mit Anisaldehyd.

In ähnlicher Weise wie beim p-Nitrobenzaldehyd untersuchte ich nun die Einwirkung der Base auf Anisaldehyd.

$$C_6H_4\begin{cases}OCH_3\\CHO\end{cases}$$

Molekulare Mengen von Base und Aldehyd und zwar 15 gr. Base 12 gr. Aldehyd wurde unter Zusatz von ca. 4 gr.

Zinkchlorid im Bombenofen 8—9 Stunden auf 180° erhitzt. Der Röhreninhalt war nach dem Erkalten zu einer festen, gelben Masse erstarrt, abgespaltenes Wasser war in Gestalt mehrere Tropfen an den Wänden des Rohres sichtbar. Beim Oeffnen der Röhre war kein Ueberdruck bemerkbar. Den Röhreninhalt löste ich in heisser verdünnter Salzsäure und nach dem Erkalten fiel das salzsaure Salz in gelben Flocken aus. Ich filtrierte es ab, wusch es mit Aether, löste es wieder in Wasser auf, und fällte aus dieser Lösung mit Stangenkali die Base aus, die in festen, grauen Flocken ausfiel. Die Base filtrierte ich ab und krystallisierte sie mehrmals unter Kochen mit Tierkohle aus Alkohol um; sie krystallisiert in schönen, langen weissen Nadeln vom Schmp. 129°. Die alkoholischen Mutterlaugen versetzte ich mit Wasser, bis gerade eine schwache Trübung entstand, die auf Zusatz einiger Tropfen Alkohol wieder verschwindet. Nach einigem Stehen krystallisiert hieraus noch eine beträchtliche Menge Base aus, indem der Alkohol schneller verdunstet, als das Wasser, in welchem die Base unlöslich ist. Die so gewonnene Base stellt das α'-**Phenyl-α-p-oxymethyl-Stilbazol dar**.



In heissem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff ist die Base leicht löslich, in Wasser unlöslich. Die Analyse gab folgende Werte:

I. 0,1384 gr. Substanz ergaben:
0,4113 gr. CO_2 und 0,0735 gr. H_2O

II. 0,2341 gr. Substanz ergaben:
10,2 ccm. Stickstoff bei 17° und 751 mm, Druck.

Für die Formel $C_{20}H_{17}N \cdot O$

Berechnet:	Gefunden:
83,5 % C	83,2 % C
5,9 % H	6,05 % H
4,87 % N	4,98 % N

Salzsaures Salz.

$C_6H_5 - C_5H_3N - CH = CH - C_6H_4 - OCH_3, HCl.$

Das salzsaure Salz wird erhalten durch Lösen der Base in heissem, mit Salzsäure angesäuertem Alkohol. Nach dem Erkalten fällt es als gelber Niederschlag aus. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man es in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 200°.

Analyse für $C_{20}H_{17}N \cdot O, HCl.$

0,1193 gr. Substanz ergaben:
0,3264 gr. CO_2 und 0,0612 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
74,2 % C	74,6 % C
5,87 % H	5,7 % H

Bromwasserstoffsaures Salz.

$C_6H_5 - C_5H_3N - CH = CH - C_6H_4 - OCH_3 HBr.$

Das Salz erhält man durch Lösen der Base in verdünnter Bromwasserstoffsäure. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, krystallisiert es in schönen, weissen fächerförmigen Krystallen.

Die Analyse ergab für die Formel

$C_{20}H_{17}NO$, HBr

0,1481 gr. Substanz ergaben:

0,3539 gr. CO_2 únd 0,0798 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
65,2 % C	65,1 % C
5,0 % H	4,8 % H

Thalliumdoppelsalz.

$(C_{20}H_{17}NO, HCl)_2 TlCl_3$

Dieses Salz wurde auf Zusatz von reinem Thalliumchlorid (das mir Herr Kollege Renz in liebenswürdiger Weise zur Verfügung stellte) zur Lösung des salzsauren Salzes als schöner, gelber Niederschlag erhalten.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, erhält man es in schönen, gelben Blättchen vom Schm. 98°. Es ist leicht lösiich in Alkohol, schwerer in verdünnter Salzsäure.

Die Analyse ergab für obige Formel:

I. 0,1678 gr. Substanz ergaben:

0,0617 gr. H_2O und 0,3046 gr. CO_2

II. 0,1363 gr. Substanz ergaben:

3,6 ccm. N bei 19° und 749,5 mm. Druck.

Berechnet:	Gefunden:
50,1 % C	49,5 % C
3,8 % H	4,08 % H
2,92 % N	2,98 % N

Platindoppelsalz.

$(C_{20}H_{17}N \cdot O, HCl)_2 PtCl_4$

Auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes fällt das Platindoppelsalz als gelber Niederschlag aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in kleinen, säuligen Krystallen vom Schmp. 245° aus.

Die Analyse ergab für obige Formel:

0,1033 gr. Substanz ergaben:
0,0205 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
19,74 % Pt	19,84 % Pt

Quecksilberdoppelsalz.

$C_{20}H_{17}N \cdot O, HCl\,HgCl_2$

Es wird erhalten auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu der salzsauren Lösung der Base als gelber Niederschlag.

Ich krystallisierte es aus wässrigem Alkohol um und erhielt es so in feinen, gelben, glänzenden Nadeln, die bei 221° schmelzen. In salzsaurem Wasser ist es leicht löslich, schwer in Alkohol.

Die Analyse ergab:

0,0662 gr. Substanz ergaben:
0,0983 gr. CO_2 und 0,0213 gr. H_2O

Berechnet:	Gefunden:
40,37 % C	40,49 % C
3,1 % H	3,5 % H

Das Goldsalz fällt auf Zusatz von Goldchlorid zur salzsauren Lösung der Base als gelber Niederschlag.

Aus wässrigem Alkohol krystallisiert es in langen, feinen Nadeln vom Schmp. 111°.

Das Pikrat zeigt gelbe Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert bei 188° schmelzen.

Das Zinnsalz fällt auf Zusatz von Zinnchlorid als feiner gelber Niederschlag.

Das Bichromat, auf Zusatz von Kaliumbichromat, fällt als rotgelber Niederschlag.

Mit Rhodankalium entsteht ein gelber Niederschlag, mit Ferrocyankalium ein weisser Niederschlag.

Das Kupfersalz mit Kupfersulfat gefällt, krystallisierte ich aus Alkohol um und erhielt es in schönen Krystallen, die sich im Mikroskop als feine, lange Nadeln erwiesen, sie haben den Schmp. bei $124^1/_2{}^0$.

D. Reduktion der Base.

Die Base wurde nach der vortrefflichen Ladenburg'schen Reduktionsmethode mit Natrium und Alkohol reduziert. Zur Zerstörung des Natriumalkoholates versetzte ich den Reduktionsinhalt des Kolbens mit etwa dem gleichen Volumen Wasser und destillierte den überschüssigen Alkohol ab, worauf sich alsdald ein Oel abschied, das ich mit Aether aufnahm. Da dasselbe nicht zum Erstarren zu bringen und ausserdem nur in so geringer Menge vorhanden war, dass es nicht durch Destillation mit Vorteil gereinigt werden konnte, so löste ich das Oel in heisser verdünnter Salzsäure. Nach dem Erkalten fiel ein schönes, gelbes salzsaures Salz aus. Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, erhielt man es in schönen Nadeln vom Schmp. 229°.

Die Analyse für die Formel:

$C_{20}H_{25}NO, HCl$

ergab folgende Resultate:

II. 0,0901 gr. Substanz ergaben:
0,0648 gr. H_2O und 0,2368 gr. CO

Berechnet:		Gefunden:	
72,3 %	C	71,7 %	C
7,84 %	H	7,99 %	H

E. Ueber die Einwirkung von Chloral auf α-Phenyl-α-Methylpyridin.

Molkulare Mengen von Base und Chloral vermischte ich in einem kleinen Kölbchen, wobei sofort eine starke Erwärmung eintrat.

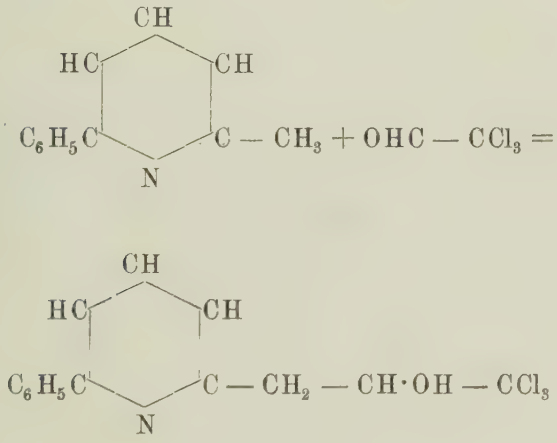
Es bildete sich eine feste Masse, die, ähnlich wie bei der Kondensation von α-Picolin mit Chloral[1]) als ein Additionsprodukt der beiden vermischten Körper aufzufassen ist. Ich erhitzte nun 12—15 Stunden[2]) am Rückflusskühler und erhielt so das gewünschte Reaktionsprodukt, das ich nach dem Abpressen auf einem Thonteller, in Benzol löste. Durch mehrmaliges Kochen mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus Benzol und Ligroïn (das Benzol wurde gerade bis zur schwachen Trübung mit Ligroïn versetzt) erhielt ich die Base in prachtvollen, bei 65° schmelzenden Tafeln,

[1]) Ber. 20, 1592.

[2]) auf dem Wasserbade.

die Herr Dr. Sachs, Assistent am mineralogischen Institut hiesiger Universität, als dem triklinen System angehörig, bestimmte, wofür ich ihm an dieser Stelle noch bestens danke.

Die entstandene Verbindung ist als das **ω-Trichlo-α-oxypropyl-α'-phenylpyridin** zu betrachten; ihre Entstehung veranschauliche folgende Gleichung:



Die Analyse der luftrockenen Substanz ergab für die Formel;

$$C_{14}H_{12}NOCl_3 + 1^1/_2 H_2O$$

I. 0,2069 gr. Substanz ergaben
0,0805 gr. H_2O und 0,3726 gr. CO_2

II. 0,2623 gr. Substanz ergaben bei 18° und 748,8 mm. Druck 9 ccm. N.

III. 0,1449 gr. Substanz ergaben
0,1789 gr. AgCl.

Berechnet:	Gefunden:
48,9 % C	49,12 % C
4,36 % H	4,32 % H
4,07 % N	3,9 % N
31,0 % Cl	30,55 % Cl

Das ω-Trichlor-α-Oxypyropyl-α'-Phenylpyridin ist eine starke Base, die mit Säuren wohl charakterisierte Salze bildet. Das

Platinsalz

habe ich näher untersucht. Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base als rotgelber Niederschlag aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert es in schönen roten Nädelchen, die den Schmp. 201° zeigten.

Die Analyse ergab für die Formel:

$$C_{14}H_{12}NOCl_3, 2HCl, PtCl_4 + 2H_2O$$

folgende Resultate:

I. 0,1343 gr. Substanz ergaben:
0,0343 gr. Pt

II. 0,0516 gr. Substanz verloren:
0,0023 gr. H_2O.

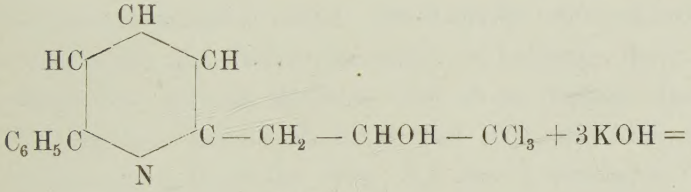
Berechnet:	Gefunden:
25,6 % Pt	25,7 % Pt
4,7 % H_2O	4,45 % H_2O

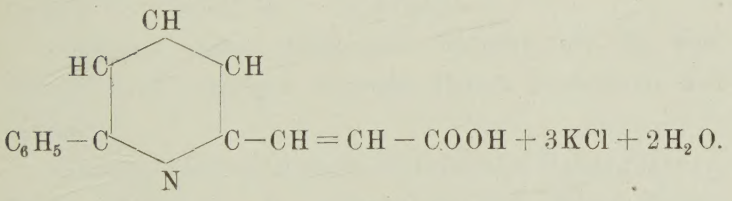
Aus der erhaltenen Base versuchte ich noch die entsprechende Säure darzustellen.

F. Die α'-Phenyl-α-pyridylacrylsäure.

Die alkoholische Lösung der bei der Kondensation mit Chloral erhaltenen Base erwärmte ich mit alkoholischem Kali; es wurde dann nicht nur das Chlor vollständig entfernt, wobei CCl_3 in die Gruppe $COOH$ übergeht, sondern es trat auch Wasser aus, und es entstand die gesuchte α'-Phenyl-α-pyridylacrylsäure.

Der Vorgang werde durch folgende Gleichung veranschaulicht.





Die alkoholische Reaktionsflüssigkeit, die das Kaliumsalz der Säure enthält, wurde mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert, eingedampft, und mit absolutem Alkohol das entstandene salzsaure Salz der Säure aufgenommen. Zur Charakterisierung der Säure wurde das

Platinsalz

dargestellt.

Es fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des salzsauren Salzes und bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe Blättchen, die bei 204° schmelzen.

Die Analyse ergab für die Formel:

$$(C_{14}H_{11}NO_2,\ HCl)_2PtCl_4$$

folgende Resultate:

0,1006 gr. Substanz ergaben:
0,0238 gr. Pt.

Berechnet:	Gefunden:
23,8 % Pt	23,65 % Pt

Lebenslauf.

Ich, Otto Ollendorff, Sohn des Kaufmanns und Königlichen Vice-Konsuls Jakob Ollendorff und seiner Ehefrau Jenny, geb. Marck in Breslau bin am 28. Februar 1880 zu Kattowitz O/S. geboren. Ich besuchte zunächst die Mittelschule meiner Vaterstadt und von Michaelis 1888 ab, das Realgymnasium zum Zwinger hierselbst, wo ich am 1. März 1899 das Abiturientenexamen bestand. Bis Michaelis 1900 studierte ich Philosophie und Naturwissenschaften in Lausanne, Berlin, Freiburg i/B. und von Michaelis 1900 ab in Breslau. Das Verbandsexamen bestand ich am 3. Juli 1901, das Examen rigorosum am 1. Dezember 1902. Seit dem 1. Oktober d. J. genüge ich meiner Militärpflicht beim Artillerieregiment von Peucker (1. Schles.) No. 6 in Breslau.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Uebungen folgender Herren Professoren und Dozenten:

Abegg, Ahrens, André, Autenrieth, Baumgartner, Bohn, Brunner, H. Cohn, Dufour, Ebbinghaus, E. Fischer, Gattermann, Herz, Hintze, Ladenburg, O. E. Meyer, Milch, Neumann, Riesenfeld, Scholtz, Thierfelder, Warburg.

Ihnen allen sage ich meinen besten Dank.

Thesen.

I. Stickstoffhaltige Ringsysteme sind in angularer Annellierung beständiger als in linearer.

II. Der chemische Charakter organischer Radikale wird durch ihren Sättigungszustand bestimmt.

III. Die Zugehörigkeit der Krystalle des Zinks zur rhomboëdrischen Abteilung des hexagonalen Systems ist mit Sicherheit noch nicht nachgewiesen.